

(11)Publication number : **2003-249373**  
(43)Date of publication of application : **05.09.2003**

(21)Application number : **2002-049632** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**  
(22)Date of filing : **26.02.2002** (72)Inventor : **NAKAMURA SHIGERU**

## 2006/07/24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-249373

(P2003-249373A)

(43) 公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

Z 3 K 0 0 7

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

F 4 H 0 0 1

11/08

11/08

A

J

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-49632(P2002-49632)

(22) 出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 茂

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス (外3  
名)

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB18 DA02 DB01

DB02 EC01 FA01

4H001 CA01 CA05 CF01 XA16 XA30

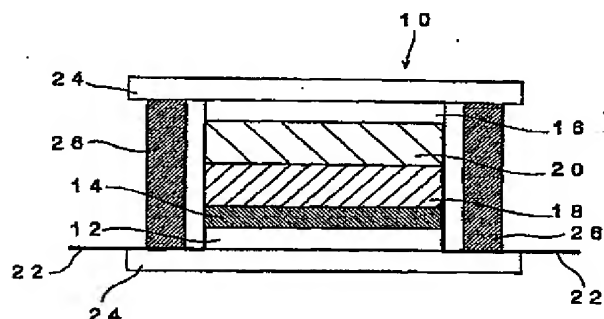
XA34 XA48

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子とその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 色純度の高い交流駆動型のエレクトロルミネッセンス素子および該エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 導電性基板12上に少なくとも一つの誘電体層18と発光層20とを有する薄膜型交流駆動エレクトロルミネッセンス素子10において、前記発光層が、第一の半導体からなる連続相と、平均粒子サイズが10nm以下の第二の半導体の微粒子とを含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子である。好ましくは前記第一の半導体のバンドギャップが、前記第二の半導体の微粒子のバンドギャップより広いことを特徴とする前記エレクトロルミネッセンス素子である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基板上に少なくとも一つの誘電体層と発光層とを有する交流駆動エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が、第一の半導体からなる連続相と、平均粒子サイズが 10 nm 以下の第二の半導体の微粒子とを含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 導電性基板上に少なくとも一つの誘電体層、および第一の半導体からなる連続相と平均粒子サイズが 10 nm 以下の第二の半導体の微粒子とを含む発光層を有するエレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記第二の半導体の微粒子と前記第一の半導体の先駆体とを同時に前記導電性基板に供給することによって前記発光層を形成する発光層形成工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い発光輝度を有する交流駆動型の新規なエレクトロルミネッセンス発光素子に関し、さらに詳しくは色分離の良い、発光波長の調整が可能な交流駆動型のエレクトロルミネッセンス発光素子、またはニュートラルな白色の発光が可能な交流駆動型のエレクトロルミネッセンス発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】交流駆動型エレクトロルミネッセンス素子は、平面型の発光光源として開発が進められ、近年では各種電子機器の多様化とともに、その表示素子として用いられている他、装飾用ディスプレイ材料に、また最近では大型のフラットパネルディスプレイとしての開発も進められている。ところで、エレクトロルミネッセンス素子は、高誘電体中に蛍光体粒子を分散してなる分散型発光素子と、誘電体層間に蛍光体薄膜を挟持した構成の薄膜型素子とに大別される。分散型は、少なくとも一方が光透過性の一对の導電性電極シート間に、フッ素系ゴムあるいはシアノ基を有するポリマーのような高誘電性ポリマー中に蛍光体粉末を含んでなる発光層が設置された素子であり、さらに絶縁破壊を防ぐために、高誘電性ポリマー中にチタン酸バリウムのような強誘電体の粉末を含有してなる誘電体層が設置されるのが通常の形態である。ここで、用いられる蛍光体粉末は通常 ZnS を母体とし、これに Mn、Cu、Ce 等のイオンが適量ドーピングされている。粒子サイズは 0.5 ~ 1 μm のサイズのものが一般的である。分散型は、製造過程に高温プロセスを用いないため、プラスチックを基板としたフレキシブルな素子が可能であること、真空装置を使用することなく比較的簡便な工程で、低コストで製造が可能であること、また発光色の異なる複数の蛍光体粒子を混合することで素子の発光色の調整が容易であるという特長を有し、LED などのバックライト、表示素子へ応用されている。しかしながら、発光輝度が低いことから、

応用範囲が限られており、更なる発光輝度および発光効率の改良が望まれている。

【0003】一方、薄膜型は、通常、導電性基板上に一对の誘電体層とその間に挟持された均質な発光層とからなる。これらの膜は真空プロセスによって形成され、サブミクロンの薄膜である。発光層の材質としては ZnS が代表的であり、これに発光中心として Mn、Cu などのイオンがドーピングされている。これらの基本的な層に加えて絶縁破壊を防ぐための絶縁層、層間でのイオンの移動を防ぐ拡散障壁層などが附加される場合もある。この薄膜型によって約 500 から 700 nm 程度の薄い発光層に高電場をかけることが可能となり、発光強度は飛躍的に増加した。ところが、この薄膜型は薄い積層構造に高電圧を印加して駆動するため、膜の欠損部で破壊的な絶縁破壊が起きる可能性があり、このために防塵等、製造上の管理が必要であるなど、大面積の素子の製造に困難が伴っていた。この問題を解決するために、高誘電率の厚膜誘電体を用いる方法が米国特許第 5,432,015 号及び国際特許第 0,070,917 号明細書等に記載されている。発光輝度は、Mn ドープ型では高周波駆動条件で 3,000 カンデラ/㎡ 程度まで可能となってきた。

【0004】しかしながらこれらの発光素子は、いずれも半導体中にドーピングされたイオンからの発光を利用するために、発光波長はイオン固有の発光に限られ、またこれには、複数の遷移が含まれるために、可視域の複数の位置に発光線が現れたり、ブロードな発光スペクトルを呈したりする場合が多い。これは実用的には、発光色の色純度が悪いという問題になる。特に、ディスプレイ用途では、高い色再現性を得るのに必要な、色純度の高い青、緑、赤の発光を得るのが難しく、フィルターによる色純度の改善が必要となり、これに伴うディスプレイ構造の複雑化、輝度の損失等の問題が生じることになる。また、バックライト等の白色光源の用途では、純正な白色を得るのが困難であることになる。特に従来の薄膜型エレクトロルミネッセンス素子では、発光極大の異なる複数のイオンをドーピングしても、これらの間でのエネルギー移動による影響が大きく、発光色の調整が困難であることが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、色純度の高い交流駆動型の新規なエレクトロルミネッセンス素子および該エレクトロルミネッセンス素子の簡易な製造方法を提供することを課題とする。また、本発明の別の課題は、必要に応じて発光波長の調整が可能な交流駆動型で且つ薄型のエレクトロルミネッセンス素子および該エレクトロルミネッセンス素子の簡易な製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するた

め、本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、導電性基板上に少なくとも一つの誘電体層と発光層とを有する薄膜型交流駆動エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が、第一の半導体からなる連続相と、平均粒子サイズが10nm以下の第二の半導体の微粒子とを含むことを特徴とする。

【0007】本発明では、発光層は第一の半導体からなる連続相と、該連続相に分散された第二の半導体の微粒子とからなる。本発明では、前記第二の半導体の微粒子が発光中心となるので、半導体中にドーパされたイオンからの発光を利用する従来の素子で生じた色純度の低下の問題は解決されている。また、半導体微粒子の粒径に応じて発光波長がシフトするので、互いに異なる大きさの半導体微粒子を発光層に含有させることによって、容易に発光波長の調整を行うことができる。発光波長を調整するために、他の部材および多層化構造にすること等を要さず、素子の薄型化にも寄与する。なお、本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、従来の薄膜型エレクトロルミネッセンス素子に類似した構成を有するが、薄膜発光層中にナノ粒子を有する点で異なる。

【0008】本発明の一態様として、前記第一の半導体のバンドギャップが、前記第二の半導体の微粒子のバンドギャップより広いことを特徴とする上記エレクトロルミネッセンス素子；前記第一の半導体のバンドギャップが、3.2eV以上であり、且つ前記第二の半導体の微粒子のバンドギャップが1.5eV～3.8eVであることを特徴とする上記エレクトロルミネッセンス素子；前記第一及び第二の半導体が、第II族元素と第III族元素とからなる群から選ばれる元素の一種または複数種と、第V族元素と第VI族元素とからなる群から選ばれる一種または複数種の元素とからなる半導体であることを特徴とする上記エレクトロルミネッセンス素子；前記第一の半導体が、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、AlおよびGaからなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素の酸化物または硫化物であり、前記第二の半導体が、Zn、CdおよびGaからなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素と、O、S、SeおよびTeからなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素からなる半導体（但し、前記第一の半導体を除く）であることを特徴とする上記エレクトロルミネッセンス素子；が提供される。

【0009】また、前記課題を解決するため、本発明のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、導電性基板上に少なくとも一つの誘電体層、および第一の半導体からなる連続相と平均粒子サイズが10nm以下の第二の半導体の微粒子とを含む発光層を有するエレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記第二の半導体の微粒子と前記第一の半導体の先駆体とを同時に前記導電性基板に供給することによって前記発光層を形成する発光層形成工程を含むことを特徴とする。

【0010】本発明の一態様として、前記発光層形成工程において、加熱された前記導電性基板上に、前記第一の半導体の先駆体と前記第二の半導体の微粒子とを含む分散液を噴霧することによって前記発光層を形成することを特徴とする上記エレクトロルミネッセンス素子の製造法が提供される。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一つの誘電体層および発光層を有し、前記発光層が第一の半導体（連続相）と第二の半導体の微粒子（分散相）とを含有することを特徴とする。本発明の一実施形態は、前記第一の半導体が電場の印加によってホットエレクトロンを発生し得る半導体で、且つ前記第二の半導体の微粒子が、前記第一の半導体が発生したホットエレクトロンが衝突することによって電子的に励起し、基底状態に戻る際に発光を生じる発光中心として機能する半導体である発光層を有する。本実施形態では、前記第一の半導体のバンドギャップが、前記第二の半導体の微粒子のバンドギャップより広くなる組み合わせで材料を選択する。前記第一の半導体のバンドギャップは、3.2eV以上（好ましくは3.3～5.2eV、より好ましくは4.0～5.0eV）であり、且つ前記第二の半導体の微粒子のバンドギャップは1.5eV～3.82eV（好ましくは1.6～3.7eV、より好ましくは1.9～3.6eV）である。なお、半導体の粒子サイズが数十ナノメートル以下の範囲になると、半導体のバンド構造が離散的になるとともに、通常のバルク半導体のバンドギャップより広がることが知られている。本発明では、「第二の半導体の微粒子のバンドギャップ」とは、この微粒子状態で値を示すものと

【0012】本実施の形態では、前記第一の半導体としては、第II族元素と第III族元素とからなる群から選ばれる元素の一種もしくは複数種と、第VI族元素と第V族元素とからなる群から選ばれる一種もしくは複数種の元素とからなる半導体が挙げられる。特に好ましい具体的な化合物例として、ZnS、SrS、CaS、ZnMgS<sub>2</sub>、BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>などの硫化物とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物が挙げられる。

【0013】本実施の形態では、前記第二の半導体としては、第II族元素と第III族元素とからなる群から選ばれる元素の一種もしくは複数種と、第V族元素と第VI族元素とからなる群から選ばれる一種もしくは複数種の元素とからなる半導体が挙げられ、所望の発光波長領域に応じて、任意に選択することができる。例えば、ZnO、CdS、CsSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、GaAsなどが挙げられるが、中でも、ZnO、CdS、CdSe、CdTeなどが好ましく用いられる。

【0014】本実施の形態における前記第一の半導体と

前記第二の半導体との好ましい組み合わせとしては、前記第一の半導体が、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al および Ga からなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素の酸化物あるいは硫化物であり、前記第二の半導体が、Zn、Cd および Ga からなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素と、O、S、Se および Te からなる元素群から選ばれる一種または複数種の元素からなる半導体（但し、前記第一の半導体を除く）である組み合わせが挙げられる。

【0015】本実施の形態では、発光中心として、平均粒子サイズが10nm以下の半導体微粒子を用いる。平均粒子サイズが前記範囲である半導体微粒子は、種々の方法を利用して作製することができる。例えば、レーザー・アブレーション法；有機金属化合物蒸気と硫化水素ガスとの気相反応による方法などの気相法と複分解法；プレカーサーの熱分解反応による方法等の液相法；等により製造することができる。液相法の具体的方法は、半導体の構成元素により適時選択されるが、例えば、J. Am. Chem. Soc. 115巻、8706ページ

(1993)に記載されているように高温の配位性溶媒中で有機金属化合物を熱分解して目的の半導体微粒子を得る方法；J. Mater. Sci. 35巻5933ページに記載されている酢酸カドミウムとチオアセトアミドとの反応のような、先駆体の分解とこれに続く複分解反応で目的とする半導体を得る方法；Chem. Mater. 12巻、73ページに記載されるように、元素を供給源とし、その酸化還元を伴う複分解反応で半導体化合物を得る方法；第V族元素と第VI族元素の金属塩Mater. Sci. 35巻(6号)、1375ページ

(2000年)に記載されるようにミセル構造中でコアシェルのCdSe/CdS微粒子を作製する方法；等を利用することができる。

【0016】上記半導体微粒子の製造方法において先駆体を用いる場合は、先駆体の分解は熱による分解の促進の他、超音波、マイクロ波、紫外線、γ線などの照射などを行ってもよい。また場合によっては水熱法のように加圧下で反応を行うこともできる。また、構成元素の先駆体を用いず、構成する金属イオンとカルゴゲンアニオンを直接の沈殿反応による場合には、両者の溶液の急速混合が必要で、ダブルジェット式の混合器を用いるのが好ましい。このような高効率の混合装置としては、例えば特開平10-43570号公報に記載されているような装置が有効である。

【0017】これらの方法を利用して、調製条件を最適化することで、平均粒子サイズが10nm以下の半導体微粒子が得られる。本実施の形態では、前記第二の半導体微粒子の平均粒子サイズは1~10nmであるのが好ましく、2~8nmであるのがより好ましい。半導体微粒子の平均粒子サイズおよび粒子サイズ分布は、必要により調整される。色純度の高い可視光の発光のために

は、サイズ分布を狭くするのが好ましく、少なくとも標準偏差20%以内が好ましく、10%以内がより好ましい。また白色発光を目的として、粒子サイズ分布を広くすることもできる。また、WO/9926299号明細書には、CdSe半導体微粒子のサイズを調節することで紫外線励起での蛍光の発光波長を調節する技術についての開示があるが、本発明においても、粒子サイズ分布の狭い半導体粒子を用いて、サイズを調整することで発光波長を調整することができる。また色バランス（特に、白色の色バランス）を取る目的で、平均粒子サイズが互いに異なる複数種の半導体微粒子を別個に調製し、これを混合して用いることもできる。なお、第二の半導体の微粒子の平均粒子サイズは、高分解能電子顕微鏡により測定することができる。

【0018】前記第二の半導体の微粒子は、第一の半導体からなる連続相中に分散して含有せしめられるが、該微粒の表面に、予め前記第一の半導体からなるシェル層を形成しておいてもよい。但し、これは本発明の必須要件ではない。前記シェル層の形成は、コアとなる半導体微粒子の調製に引き続き、化学的な方法により処理することによって実施できる。前記シェル法は10nm以下の厚みであるのが好ましく、より好ましくは1~3nmである。

【0019】本実施の形態において、発光層は、発光中心として機能する第二の半導体の微粒子が、第一の半導体の連続相中に分散してなる層である。前記発光層は、予め調製された第二の半導体微粒子と第一の半導体の先駆体とを同時に供給することによって形成することができる。例えば、Proc. SPIE-Int. Sci. Opt. Eng. (1998) 3476の311ページに記載されているように半導体微粒子を電気スプレーしながら第一の半導体層をCVD法で形成するという気相法；熱した基板上に、第二の半導体微粒子と、第一の半導体の先駆体を含む液の微細なエアロゾルを吹き付けるスプレー熱分解法；等により形成することができる。

【0020】前記スプレー熱分解法に用いられる第一の半導体の先駆体としては、水、アルコール等の溶媒に易溶すると共に、加熱により分解して目的の半導体となる性質を有する材料が用いられる。亜鉛の場合で例示すると、チオ尿素錯体、チオカルバメート錯体、あるいはジエチル亜鉛とチオ尿素の混合物、等が挙げられ、ガリウムの場合では、トリイソプロポキシドガリウム、ガリウムアセチルアセトナト等が挙げられる。

【0021】前記発光層を形成する導電性基板（例えば、電極層付き基板）は、前記先駆体が分解または反応して、前記第一の半導体を生成可能な温度まで加熱しておくのが好ましい。一般的には100~800℃に加熱しておくのが好ましく、300~500℃に加熱しておくのがより好ましい。

【0022】前記スプレー熱分解法を利用した発光層の

具体的形成方法としては、例えば、前記第二の半導体微粒子の分散液と、前記第一の半導体の先驱体の溶液とを混合した混合液を、スプレーガン、あるいは超音波霧化装置等を用いて、加熱した導電性基板（例えば、電極層付き基板）に噴霧する方法が挙げられる。

【0023】このスプレー熱分解法は結晶性の高い半導体膜が得られ、また高度な真空装置が不要で安価な工程費用で素子の製造ができるのでより好ましい。また、予め第二の半導体微粒子を取り出さずに、第一の半導体からなる膜を形成する際に、または該膜を形成した後、直接、第一の半導体からなる層中に第二の半導体微粒子を生成させることによって発光層を形成することもできる。このような方法としてはイオン注入法およびスパッタ法がある。

【0024】前述の方法で発光層を形成した後、所望により加熱処理を施すことができる。加熱は酸素を含まない雰囲気で行うのが好ましく、100～1000℃の範囲で、30分～3時間の範囲で行うのが好ましい。

【0025】発光層の厚みは0.1～2μmが好ましく、0.3～1μmがより好ましい。

【0026】本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一つの誘電体層を有する。前記誘電体層は、誘電率および絶縁性が高く、且つ高い誘電破壊電圧を有する材料であれば任意のものから形成することができる。前記材料としては、金属酸化物および窒化物から選択され、例えば、BaTiO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlON等が挙げられる。前記誘電体層は、これらの材料からなる均一な膜であってもよいし、また少なくとも一部に粒子構造を有する膜であってもよい。その様な構造の膜としては、例えば、Mat. Res. Bull. 36巻1065ページに記載されているようにBaTiO<sub>3</sub>微粒子とBaTiO<sub>3</sub>ゾルとから構成した膜などが用いられる。

【0027】前記誘電体層の厚みは、所望の誘電率に応じて適宜設定することができるが、一般的には、誘電破壊あるいは異物等に膜の欠陥部からの絶縁破壊が起きない限りにおいては、より薄い程、発光層にかかる電圧が高くできるので好ましく、一般的には0.2～2μmである。誘電体層の厚みは、膜の構成および形成方法を選択することにより、所望の範囲にすることができる。

【0028】誘電体層の形成方法としては、スパッタ法および真空蒸着等の気相法を利用することができる。これらの方法は、通常、厚みが100～1000nmの範囲の誘電体層を形成するのに好ましく用いられる。また誘電体の微粒子分散物もしくはゾルを、スピンコート法、ディップ法、バーコート法、スクリーンプリント法またはスプレー塗布法などにより塗布した後、電気炉、赤外線ランプ、マイクロ波等の手段で焼結させることで製膜することもできる。強誘電体の微粒子を用いる方法

は、通常、厚みが10～50μmの範囲の誘電体層を形成するのに好ましく用いられる。

【0029】誘電体層は、これに隣接して薄い発光層を設置する為に発光層側の面は十分な平滑性を有する必要がある。そのため、誘電体粒子を用いて層を形成した場合には、例えば米国特許5,432,015号明細書に記載されるように、高い平滑性を有する第二の誘電体層を形成する；Mat. Res. Bull. 36巻1065ページに記載されているようにBaTiO<sub>3</sub>粒子の隙間をBaTiO<sub>3</sub>ゾルで充填する；等の方法で表面平滑性を向上させるのが好ましい。

【0030】本発明の素子には、その他必要に応じて他の層を設置することができる。例えば、ピンホール等の原因で絶縁破壊を防止する目的で、あるいは誘電体層と発光層との間で望ましくない構成元素の移動が生じるのを防止する目的で、酸化珪素、酸化アルミニウムのような薄膜層を、また発光層への効果的な電子注入の為に、例えば酸化イットリウム、酸化ハフニウムの薄膜層のような注入層を発光層に隣接して設けることも好ましい。

【0031】本発明の素子は、導電性基板上に誘電体層および発光層を設置した構成とすることができる。前記導電性基板は、基板自体が導電性を有するものであっても、あるいは非伝導性の基板上に導電性の電極層を設けたものであってもよい。基板としては、必要な物理強度と耐熱性、平面性を有するものであれば任意のものが用いられる。通常、金属、ガラス、セラミックス材料が用いられ、好ましくは、アルミナ、ジルコニア製の基板を用いることができる。

【0032】本発明の素子は、誘電体層および発光層を挟持する一対の電極を備えているのが好ましい。前記一対の電極のうち少なくとも一方は、光を取り出すために、透明性の材料からなる電極であるのが通常の形態である。前記透明電極としては、一般的に用いられる任意の透明電極材料が用いられる。例えば、錫ドープ酸化錫、アンチモンドープ酸化錫、亜鉛ドープ酸化錫などの酸化物、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造、ポリアニリン、ポリピロールなどのπ共役系高分子などが挙げられる。これら透明電極には、これに串型あるいはグリッド型等の金属細線を配置して通電性を改善することも好ましい。

【0033】光を取り出さない側の背面電極には、導電性を有する任意の材料が使用できる。金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウムなどの金属、グラファイト等の中から、作製する素子の形態、作製工程の処理温度等に応じて、適時選択することができる。

【0034】本発明の素子は、透明基板上に順次、透明電極層、誘電体層、発光層、誘電体層、背面電極を設置し、基板側から光を取り出すようにした素子構成でも、また光不透過性の基板上に順次、電極層、誘電体層、発光層、透明電極層を設け、基板とは反対側に光を取りだ



すようにした素子構成でもよい。誘電体層を発光層の両側に設置する構成が安定作動のために好ましいが、この場合、光を取り出す側の誘電体層は、十分な光透過性のある層であることが必要である。また必要によっては光をエッジ部から取り出すこともできる。この場合は双方の電極は光反射性の材料で構成される。

【0035】本発明の発光素子は、最後に適当な封止材料を用いて、外部環境からの湿度の影響を排除するように加工されるのが好ましい。素子の基板自体が十分な遮蔽性を有する場合には、作製した素子の上方に遮蔽性のシートを重ね、周囲をエポキシ等の硬化材料を用いて封止することができる。このような遮蔽性のシートとしては、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の中から目的に応じて選択される。

【0036】本発明のエレクトロルミネッセンス素子の基本的構成例を図1に示すが、本発明はこの構成に限定されるものではない。図1において、エレクトロルミネッセンス素子（以下、「EL素子」という場合がある）10は、アルミナ等からなる基板12上に形成された電極層14と、電極層14の対向電極である透明電極層16との間に挟持された誘電体層18と発光層20とを備える。電極層14と透明電極層16には、各々リード線22が配線されていて、電場を印加可能に構成されている。上面および下面には、各々、ガラス板24が配置されているとともに、側面は封止材料26によって封止され、外部環境からの湿度等の影響が排除されている。

【0037】発光層20は、2種類の半導体からなる。一方の半導体は連続相として、他方の半導体は微粒子の分散相として含有される。連続相を構成している半導体のバンドギャップは、分散相を構成している半導体のバンドギャップより広くなるように材料が選択され、分散相の半導体微粒子が発光中心として機能する。電極層14および16間に電場が印加されると、発光層20中の連続相を構成している半導体が電場の印加によってホットエレクトロンを発生する。このホットエレクトロンが分散相である半導体微粒子に衝突して、発光中心となる半導体は電子的励起し、基底状態に戻る際に発光を生じる。この発光は透明電極層16側の外部から取り出される。

#### 【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質と割合、操作等は本発明の主旨から逸脱しない限り適宜変更することができる従って本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【実施例1】(1)～(6)の操作により、図1と同様の構成のエレクトロルミネッセンス素子を種々作製した。

#### (1) 誘電体層用スラリーの調製

チタントetraイソプロポシドの0.37gを10mLの

エタノールに添加し、これに乳酸の4%エタノール溶液の5mLを攪拌しつつ添加し、更に酢酸バリウムの0.51gを含む酢酸水溶液5mLを加えた後、60℃で5時間攪拌しながら放置した。これに、予め水とメタノールの1:1混合液で分散したチタン酸バリウムの微粉末(Cabot Corp, X7R)1.5gを攪拌しつつ加え、冷却しつつ超音波で30分間処理をして、均一なスラリーを調製した。

#### 【0039】(2) 誘電体層の形成

0.63mmの厚みで50mm角のアルミナ基板上に、3cm角のサイズで背面電極として金を蒸着し、これを覆うように4cm角で、この上に前記スラリーをスクリーンプリント法により塗布した。塗布後100℃で1時間乾燥した後、600℃で1時間加熱処理を行なった。形成された膜は表面平滑性が高く、膜の厚みは18μmであった。

#### 【0040】(3) CdSe微粒子の調製

CdSe微粒子の調製は、高温溶媒法で、ジメチルカドミウムとトリオクチルフォスフィンセレンアイドを原料として、WO/9926299号明細書に記載の方法で行った。反応条件の調節と分取により、平均粒子サイズの異なる5種類の粒子分散物を得た。得られた粒子は遠心分離法で液相と分離した後、超音波を用いて30%のピリジンを含むメタノール溶液に再分散した。なお、CdSe微粒子の平均粒子サイズは高分解能電子顕微鏡により測定した。

#### 【0041】(4) -1 発光層の形成

発光層の形成は、スプレー熱分解法により行った。上記のCdSe微粒子を、0.5%濃度で含有する分散液12.6mLを、塩化亜鉛の0.45gとジエチルチオ尿素の0.44gを含むイソプロパノールと水との混合溶液の87.4mLに攪拌しつつ加えた。上記で作成した誘電層付の基板をチツソ雰囲気中に置いたホットプレート上で550℃に加熱し、この上方に設置したスプレーガン(扶桑精機製STA-6)より前記の溶液を間歇的に噴霧を繰り返すことで、約500nm厚の膜を形成した。このようにして平均粒子サイズの異なる5種の微粒子を含む発光層を形成した。

【0042】比較のために、従来の技術による発光層を以下のようにして形成した。

#### (4) -2 比較用発光層の形成-1 (ZnS:Mn発光層)

塩化亜鉛0.45gとジエチルチオ尿素の0.44gを含むイソプロパノールと水との混合溶液の90mLに、塩化マンガン四水和物の0.065質量%水溶液を攪拌しつつ加えた。この液を(4)-1と同様にして熱した基板上にスプレーすることで発光層を形成した。

#### (4) -3 比較用発光層の形成-2 (ZnS:Cu発光層)

予めチツソを吹き込んで脱酸素したイソプロパノールと

水との67mLに、塩化亜鉛0.45gとジエチルチオ尿素の0.44gを溶解した。また、同様に脱酸素した水33mLに、塩化第一銅の3.3mgを溶解し、これを前者の液に攪拌しつつ加えた。この液を(4)-1と同様にして熱した基板上にスプレーすることで発光層を形成した。

(4)-4 比較用発光層の形成—3 (ZnS:Ho発光層)

塩化亜鉛0.45gとジエチルチオ尿素の0.44gを含むイソプロパノールと水との混合溶液の90mLに、塩化ホルミウム六水和物の0.125質量%水溶液を攪拌しつつ加えた。この液を(4)-1と同様にして熱した基板上にスプレーすることで発光層を形成した。

【0043】(5) 上部透明電極の形成

発光層までを形成した基板にマスクをつけ、発光層の上\*

\*にスパッタ法により背面電極と対向する位置に、3cm角の大きさでITO膜を形成した。膜の厚みは約200nmで面積抵抗は約60オームであった。

(6) 封止

上記素子の透明電極から、銀ペーストを用いて外部接続用の端子を取り出した後、素子を2枚のガラス板に挟んで、その周囲をエポキシ樹脂で固めて封止した。

【0044】(7) 発光特性の測定

作製した各々の素子に、光学系として正弦波信号発生器と電力増幅器とを用いて、交流電場を印加し、発光強度を輝度計により測定した。また発光波長は蛍光分光光度計を用いて測定した。駆動条件は1kHzで200Vとした。得られた結果を以下の表1に示した。

【0045】

【表1】

素子	粒子サイズ (nm)	発光極大 (nm)	半値幅 (nm)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	バンドギャップ (eV)	備考
A	2.2	480	45	85	2.5	本発明
B	2.6	502	35	95	2.4	〃
C	3.4	541	34	110	2.3	〃
D	4.6	590	40	120	2.1	〃
E	6.3	650	38	123	2.0	〃
F	—	580	80	1500	—	比較例 (ZnS:Mn)
G	—	~520	100	100	—	〃 (SrS:Cu)
H	—	495 550 655	約10 約10 約10	30	—	〃 (ZnS:Ho)

【0046】比較用の発光層を有する素子Fは高い輝度と比較的狭い半値幅の発光を示すが、橙色でフィルター無しではカラーディスプレイには不適である。素子Gの発光は発光スペクトルが広く、素子Hでは可視域の複数の波長での発光が起きる。これに対して本発明の発光層になる素子A~Eでは粒子サイズとともに発光波長が連続的に変化し、カラーディスプレイ用として好ましい発光波長の素子を作成することが可能であることが示される。

【0047】[実施例2] 発光層を以下の方法により作製した以外は、実施例1と同様にして発光素子IおよびJを作製した。実施例1の素子A、CおよびEで各々用いた半導体微粒子の分散液を、2:1.5:1に混合して混合液を得た。この混合液の40mLを用いて、実施例1と同様に塩化亜鉛およびジエチルチオ尿素の溶液と混合して、発光層用の液を調製した。これを用いて実施例1の方法により発光層を形成し、更に透明導電層等を設置して同様にして実施例である発光素子Iを作製した。比較用として塩化マンガンおよび塩化第一銅を共添加した以外は、実施例1の(4)-2と同様に発光層を形成した素子Jを作製した。100V、400Hzの条

件で駆動し、発光スペクトルをそれぞれの発光中心を単独で含む実施例1の素子A、C、E、FおよびGと比較した。

【0048】本発明の素子Iでは、3種類のサイズの半導体微粒子からの発光スペクトルが重なった発光がみられたのに対して、素子Jでは、二つの発光中心を添加したにも係わらず、殆どMnを単独添加した素子Fと同様の発光色しか得られなかった。このように、本発明の実施例では、発光波長の異なる半導体微粒子を混合することにより、従来の薄層型エレクトロルミネッセンス素子では困難であった色味の調整が可能であることがわかる。

【0049】[実施例3] 実施例1の(1)~(3)の操作を行い、誘電体層付きの基板を作製した。

(3) ZnO微粒子の形成

ZnO微粒子は、J. Am. Chem. Soc., 113(8), 2826(1991)に記載されたL. Spanhelらの方法により調製した。得られたコロイドは分画分子量3万の再生セルロース製の限外ろ過膜を用いて精製し、副生する塩を除去した。得られたコロイド液の酸化亜鉛の含量は5質量%であった。



## (4) 発光層の形成

トリイソプロポキシガリウムの2.5gを200mlのイソプロピルアルコールに溶解し、これに先の酸化亜鉛コロイド液の1mlを攪拌しつつ加えた。更に使用前に水0.3mlを攪拌しつつゆっくり添加して、スプレー用の液とした。実施例1と同じく、誘電体層付の基板を、チッソ雰囲気下に置いたホットプレート上で550℃に加熱した。この上方に設置したスプレーガン(扶桑精機製STA-6)より前記の溶液を間歇的に噴霧を繰り返すことで、約600nm厚の膜を形成した。このようにして酸化亜鉛微粒子を含む発光層を形成した。

【0050】その後、実施例1の(5)～(6)の操作で、実施例1に記載と同じ構成のエレクトロルミネッセンス素子を作製した。得られた素子について発光特性を調べたところ、1kHz、300Vの交流駆動で、540nmに発光極大を示す、強い発光が観測された。またこの素子を150時間、連続で作動させたところ初期に5%ほどの輝度の低下があるが、それ以降の低下は1%にとどまった。

【0051】

\*【発明の効果】本発明によれば、色純度の高い交流駆動型のエレクトロルミネッセンス素子および該エレクトロルミネッセンス素子の簡易な製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、必要に応じて発光波長の調整が可能な交流駆動型で且つ薄型のエレクトロルミネッセンス素子および該エレクトロルミネッセンス素子の簡易な製造方法を提供することができる。

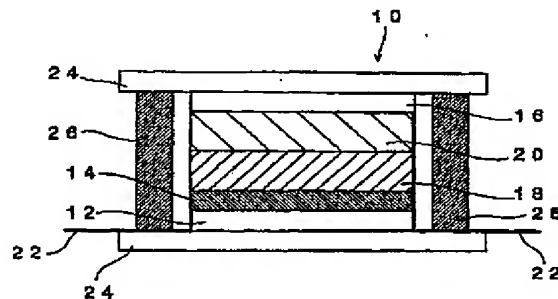
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエレクトロルミネッセンス素子の基本的構成例を示す断面模式図である。

## 【符号の説明】

10	エレクトロルミネッセンス素子
12	基板
14	電極層
16	透明電極層
18	誘電体層
20	発光層
22	リード線
24	ガラス板
*20	26 封止材料

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

// C09K 11/56  
11/88

識別記号

CPC  
CPA

FI

C09K 11/56  
11/88

テームコード(参考)

CPC  
CPA